

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 553 084**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **83 15997**

⑤① Int Cl* : C 04 B 28/02; A 62 C 3/02; A 62 D 1/02; E 04 B
1/94 // G 21 C 9/04; (C 04 B 28/02; 14:36).

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②② Date de dépôt : 7 octobre 1983.

③③ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 15 du 12 avril 1985.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE, établissement de caractère scientifique, tech-
nique et industriel — FR.

⑦② Inventeur(s) : Michel Mosse et Ginette Rousseau.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Brevatome.

⑤④ Matériau extincteur d'incendie, utilisable notamment comme mortier de revêtement, extincteur des feux de sodium.

⑤⑦ L'invention a pour objet un matériau extincteur d'incendie,
utilisable notamment comme mortier de revêtement extincteur
des feux de sodium.

Ce matériau comprend de 80 à 76 % en poids de granulats
de composés minéraux, de 14 à 13 % en poids de liant
hydraulique, de 4,5 à 4 % en poids d'eau liée et de 1,5 à
6,5 % en poids d'un composé d'insertion du graphite constitué
par exemple par un complexe de graphite et d'acide sulfurique
contenant 8 % en poids d'acide sulfurique.

Lorsque ce matériau est porté à une température d'environ
180 °C minimum, il libère le composé d'insertion du graphite
sous la forme d'une mousse qui éteint l'incendie.

FR 2 553 084 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

La présente invention a pour objet un matériau extincteur d'incendie, utilisable notamment comme mortier de revêtement, extincteur, autodégradable, dans des installations utilisant du sodium chaud ou d'autres métaux capables de s'enflammer au contact de l'air lorsqu'ils sont portés à une température élevée.

On sait que certains métaux tels que le lithium, l'aluminium, le magnésium, le titane, le zirconium, le sodium, le potassium, l'uranium et le plutonium peuvent s'enflammer dans l'air lorsqu'ils sont portés à des températures allant de 180°C pour le lithium à 1593°C pour le titane à l'état massif.

Aussi, l'utilisation de métaux fondus tels que le sodium, comme fluide caloporteur dans des réacteurs nucléaires ou dans d'autres installations, pose certains problèmes de sûreté en raison des risques d'incendie pouvant survenir à la suite d'une fuite du métal fondu.

Or, pour le moment, on connaît peu de matériaux efficaces pour éteindre les feux de métaux tels que le sodium, car les températures atteintes par conduction dans le métal combustible et les chaleurs dégagées lors de la combustion font qu'aucune des méthodes classiques d'extinction et d'inhibition ne peut être envisagée pour arrêter la combustion de ces métaux. Aussi, pour éteindre ces feux, il est nécessaire de disposer d'un matériau permettant de supprimer tout contact entre le métal combustible et l'air comburant.

Pour être efficace dans ce cas, le matériau extincteur doit donc libérer, sous l'effet de la chaleur, des éléments qui par leur nature chimi-

que ou par leur texture soient susceptibles de ralentir ou d'éteindre un feu provenant de la combustion du sodium ou d'un autre métal combustible.

5 La présente invention a précisément pour objet un matériau extincteur d'incendie répondant à ces caractéristiques.

Ce matériau extincteur d'incendie comprend :

- 10 - de 80 à 76 % en poids de granulats de composés minéraux,
- de 14 à 13 % en poids de liant hydraulique,
- de 4,5 à 4 % en poids d'eau liée, et
- de 1,5 à 6,5 % en poids d'un composé d'insertion du graphite.

15 Le matériau extincteur d'incendie de l'invention présente en particulier l'avantage de libérer, sous l'effet d'une élévation de température, le composé d'insertion du graphite qu'il contient, et ce composé d'insertion peut alors jouer
20 le rôle de produit extincteur de l'incendie.

On rappelle que les composés d'insertion du graphite sont des complexes constitués de paillettes de graphite et de différents composés chimiques qui s'insèrent entre les feuillets du réseau
25 de graphite.

Ainsi, dans un composé d'insertion du graphite, la structure générale du graphite formée de couches de carbone est maintenue, mais les plans contenant les atomes de carbone alternent avec les
30 plans du composé chimique inséré. Lors de la formation de ces composés d'insertion, il se produit un fort gonflement du graphite dû à l'augmentation des dimensions du cristal selon une direction cristallographique et l'on peut obtenir des composés dans
35 lesquels les corps insérés occupent tous les inter-

5 valles entre les feuillets d'atomes de carbone, et des composés dans lesquels certains intervalles seulement sont occupés. Les composés capables de s'insérer entre les feuillets de graphite sont très nombreux et peuvent être constitués par exemple par des éléments tels que F, Br, Ca, Ba, Sr, Cs, K, des acides, des sels métalliques tels que FeCl_3 , $\text{FeCl}_3/\text{NH}_3$ et SbCl_5 , de l'ammoniac, etc...

10 La plupart de ces composés d'insertion sont instables thermiquement et ils se décomposent sous l'action de la chaleur à des températures qui varient selon la nature du composé d'insertion. Lors de cette décomposition, il se produit un foisonnement des feuillets de graphite, qui conduit à la formation d'une mousse de graphite et la mousse ainsi libérée peut étouffer un feu en interrompant le contact entre le métal combustible, par exemple le sodium, et l'atmosphère ambiante.

20 On a déjà utilisé cette propriété des composés d'insertion du graphite pour éteindre les feux de métaux tels que le sodium, comme cela est décrit dans le brevet français n° 2 371 207. et son certificat d'addition n° 2 401 672 déposés par CECA SA et Le Carbone Lorraine.

25 Cependant, dans ce cas, on utilise ces produits à l'état pur sous la forme de granulés, de barreaux ou de feuilles.

30 En revanche, dans l'invention, on disperse ces composés d'insertion du graphite dans un mortier ou béton qui possède les caractéristiques physiques et mécaniques des bétons ou des mortiers d'usage courant. De ce fait, on peut disposer le matériau de l'invention sous la forme d'un revêtement ou d'une chape dans les installations où il risque de se produire des fuites de sodium. Ainsi,

le matériau de l'invention permet une utilisation normale des locaux tout en étant capable de jouer le rôle de produit extincteur d'incendie au cas où il se produirait une fuite de sodium dans ces locaux.

Lors d'une fuite de sodium sur un matériau à base de béton, il se produit une réaction du sodium avec l'eau du béton, et comme cette réaction est exothermique, elle entretient la température du sodium. De ce fait, celui-ci peut continuer de brûler avec l'oxygène de l'air sous forme de feu en nappe ou éventuellement de feu pulvérisé. Selon l'invention, la présence dans le béton du composé d'insertion du graphite conduit à une dégradation du béton en cas d'agression thermique, car lors d'une élévation de température, le composé d'insertion du graphite s'expande et les forces développées lors de cette expansion sont suffisantes pour dégrader le béton et libérer le composé d'insertion du graphite qui peut alors jouer son rôle de produit d'extincteur de l'incendie.

Selon l'invention, on utilise de préférence un composé d'insertion du graphite formé à partir d'un acide, car la libération d'acide lors de la décomposition thermique du composé ajoute un effet neutralisant à l'effet mécanique dû à la formation de la mousse de graphite.

A titre d'exemples de composés d'insertion du graphite avec un acide, susceptibles d'être utilisés, on peut citer les complexes de graphite avec l'acide nitrique (HNO_3), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide fluorhydrique (HF), l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) et l'acide trifluoroacétique ($\text{CF}_3\text{-COOH}$).

De préférence, on utilise comme composé d'insertion du graphite le complexe d'acide sulfu-

rique et de graphite contenant 8% d'acide sulfurique.

Un tel produit est très peu réactif avec la plupart des composés chimiques et il s'expande à partir de 180°C environ au contact des surfaces chaudes pour occuper 50 à 200 fois son volume initial. Ainsi, à la surface d'un corps en combustion, au cours de cette expansion, le produit se transforme en une mousse compacte légère et ininflammable, et cette mousse isolante filtre les aérosols d'oxyde et rompt les contacts avec l'atmosphère ambiante, ce qui arrête le processus d'oxydation vive qui est en cours.

Selon l'invention, les autres constituants du matériau (granulats de composés minéraux et liant hydraulique) sont choisis de façon à obtenir les caractéristiques mécaniques voulues tout en permettant la dégradation du matériau sous l'action des forces d'expansion du composé d'insertion du graphite, lors d'une élévation de température.

Par ailleurs, ces constituants sont choisis de façon à ne pas donner lieu à des réactions secondaires, lors de leur mise en contact avec des métaux combustibles, par exemple avec du sodium.

Les granulats de composés minéraux susceptibles d'être utilisés sont des sables de silice ou de magnésie, des scories alumineuses de fabrication des ferro-alliages, du calcaire, du basalte, de la dolomite, des pouzzolanes et des sables de magnétite.

Ces granulats ont été concassés à des dimensions appropriées choisies en fonction de l'épaisseur de la chape ou du revêtement à réaliser. Généralement, ces granulats ont des dimensions d'au plus 20 mm et de préférence d'au plus 16 mm.

Selon l'invention, on utilise de préférence comme granulat du sable, du sable de magnésie ou des scories de ferro-alliage.

5 Les liants hydrauliques utilisés dans le matériau de l'invention, sont généralement des ciments, par exemple, du ciment Portland, du ciment alumineux ou du ciment blanc, de préférence du ciment Portland.

10 Selon l'invention, on peut ajouter au matériau des adjuvants classiques, par exemple des réducteurs d'eau, des fluidifiants, des entraîneurs d'air, des plastifiants, ou encore des agents retardateurs ou accélérateurs de la prise du liant hydraulique.

15 A titre de produits susceptibles d'être utilisés dans ce but, on peut citer le produit vendu sous la marque LA 35.

20 Dans le matériau de l'invention, les teneurs de chacun des constituants tels que l'eau, le liant hydraulique et les granulats de composés minéraux sont choisis de façon à obtenir les caractéristiques mécaniques souhaitées. En revanche, la teneur en composé d'insertion du graphite est choisie de façon à assurer l'extinction d'un feu de
25 métal combustible. Dans le cas où le matériau est destiné à l'extinction des feux de sodium en étant sous la forme de revêtement, le matériau doit avoir une teneur en composé d'insertion du graphite telle qu'elle corresponde à une quantité de 3 à 7 kg de
30 composé d'insertion du graphite par m² de surface. Généralement, cette teneur en composé d'insertion du graphite est d'environ 5 kg/m².

35 Le matériau de l'invention est fabriqué de façon classique en mélangeant tout d'abord les granulats de composés minéraux avec le liant, en

ajoutant ensuite le composé d'insertion du graphite et en terminant par l'addition d'eau. On coule ensuite le mélange à l'endroit voulu et on le laisse durcir.

5 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de l'exemple suivant donné bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

10 Cet exemple concerne la réalisation d'un matériau extincteur susceptible d'être utilisé comme mortier de revêtement pour l'extinction des feux de sodium. Dans cet exemple, le composé d'insertion du graphite est constitué par un complexe de graphite et d'acide sulfurique contenant 8%
15 d'acide sulfurique combiné, commercialisé sous la marque GRAPHEX CK 23.

Pour la préparation, on utilise les quantités suivantes des différents constituants :

- 100 kg de sable AFNOR,
- 20 - 33 kg de ciment alumineux constitué par du ciment fondu commercialisé par Lafarge,
- 13 kg d'eau, et
- 8,5 kg de Graphex CK 23.

25 On mélange tout d'abord le sable avec le ciment, puis on ajoute la poudre de Graphex CK 23 tout en mélangeant et on ajoute enfin l'eau tout en continuant de malaxer. On coule ensuite le mélange sur un plancher pour former un revêtement de 3 cm d'épaisseur.

30 On obtient ainsi un matériau présentant de bonnes caractéristiques mécaniques et de bonnes propriétés d'extinction d'un incendie de sodium.

REVENDICATIONS

1. Matériau extincteur d'incendie, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 - de 80 à 76 % en poids de granulats de composés minéraux,
- de 14 à 13 % en poids de liant hydraulique,
- de 4,5 à 4 % en poids d'eau liée, et
- de 1,5 à 6,5 % en poids d'un composé d'insertion du graphite.

10 2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'insertion du graphite est un complexe de graphite et d'acide.

15 3. Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'insertion du graphite est un complexe de graphite et d'acide sulfurique contenant 8% en poids d'acide sulfurique.

20 4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les granulats de composés minéraux sont choisis dans le groupe comprenant le sable, le sable de magnésie et les scories de ferro-alliages.

25 5. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liant hydraulique est du ciment Portland, du ciment alumineux ou du ciment blanc.

30 6. Application du matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, comme mortier de revêtement extincteur des feux de sodium dans des installations utilisant du sodium chaud.